

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-91718

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月17日

G 02 F 1/1333

8806-2H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑮ 発明の名称 液晶デバイスの製造方法

⑯ 特 願 平1-229016

⑰ 出 願 平1(1989)9月4日

⑱ 発 明 者 小 川 洋 千葉県船橋市古作町485  
⑱ 発 明 者 藤 沢 宜 埼玉県川口市並木4-14-22  
⑱ 発 明 者 丸 山 和 則 東京都北区神谷2-24-1  
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社  
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

液晶デバイスの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 電極層を有していても良い透明な2枚の基板間に液晶材料が介在した液晶デバイスの製造方法において、2枚の基板間に液晶材料、重合性組成物及び重合開始剤を含有する調光層構成材料を介在させ、基板面の両側よりエネルギーを同時に供給し、重合性組成物を重合させることにより透明性重合体を液晶連続相中に3次元ネットワーク状に形成させることを特徴とする液晶デバイスの製造方法。

2. 基板面の両側より供給されるエネルギーが紫外線であることを特徴とする請求項1記載の液晶デバイスの製造方法。

3. 正の誘電率異方性を示す液晶材料を用いる請求項1又は2記載の液晶デバイスの製造方法。

4. 液晶材料が調光層構成材料の60重量%以上を占める請求項1、2又は3記載の液晶デバイ

スの製造方法。

5. 重合性組成物が紫外線硬化型樹脂組成物である請求項1、2、3又は4記載の液晶デバイスの製造方法。

6. 重合性組成物の硬化温度条件が、調光層構成材料の液晶相から等方性液体相への相転移温度よりも高い温度である1、2、3、4又は5記載の液晶デバイスの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、大面積になし得る液晶包蔵薄膜とその製造方法に関するもので、本発明の液晶デバイスは、視野の遮断、開放及び明りもしくは照明光の透過制限、遮断、透過を電気的または熱的に操作し得るものであって、建物の窓やショーウィンドウで視野遮断のスクリーンや、採光コントロールのカーテンに利用されると共に、文字や図形を表示し、高速応答性を以って電気的又は熱的にその表示を切換えることによって、広告板、室内板、装飾表示板等の表示用デバイスとして利用される。

## (従来の技術)

電極層を有していても良い、透明な2枚の基板の間に支持された調光層を有し、前記調光層が液晶材料及び透明性固体成分から成り、前記液晶材料が連続相を形成し、前記透明性固体物質が前記液晶材料中に3次元ネットワーク状に存在している液晶デバイス(以下、液晶デバイスという。)の製造方法において、液晶材料、重合性組成物、重合開始剤及びその他任意成分よりなる調光層構成材料に光、放射線又は熱等のエネルギーを供給することにより重合性組成物を重合させる場合、基板面の片側からエネルギーを供給する方法が用いられていた。

## (発明が解決しようとする課題)

従来のように基板面の片側からのみの照射による場合、光エネルギーはその調光層構成材料の厚みにより照射面より内部にむけて、エネルギーは減衰していくことにより、調光層中の固体物質の網目の分布が不均一になるため、しきい値、駆動電圧及びコントラストに限界があった。

調光層を外界から視覚させるものでなければならない。但し、完全な透明性を必須とするものではない。もし、この液晶デバイスが、デバイスの一方の側から他方の側へ通過する光に対して作用させるために使用される場合は、2枚の基板は共に適宜な透明性が与えられる。この基板には、目的に応じて透明な電極が、その全面または部分的に配置されても良い。

2枚の基板間には液晶材料及び透明性固体成分から成る調光層が介在される。尚、2枚の基板間には、通常、周知の液晶デバイスと同様、間隔保持用のスペーサーを介在させるのが望ましい。

スペーサーとしては、例えばマイラー、アルミナ等種々の液晶セル用のものを用いることが出来るが、ロッドタイプのガラスファイバーが好適である。

基板間隔の均一性を得るためにはスペーサーが基板面に均一に分布させることが重要であり、その為に①スペーサーを前記調光層構成材料に懸濁、分散させ、スペーサーが分離又は沈降しない間に、

特に時分割駆動させた場合のコントラストは充分とは云えず、より高性能な液晶デバイスが必要とされた。

本発明が解決しようとする課題は従来よりも低電圧でコントラストの高い液晶デバイスを製造する方法を提供することにある。

## (課題を解決するための手段)

本発明は上記課題を解決するために電極層を有していてもよい透明な2枚の基板間に液晶材料、重合性組成物及び重合開始剤を含有する調光層構成材料を介在させ、基板面の両側よりエネルギーを同時に供給し、重合性組成物を重合させ透明性重合体を液晶の連続相中に3次元ネットワーク状に形成させることを特徴とする液晶デバイスの製造方法を提供する。

基板は、堅固な材料、例えば、ガラスであっても良く、柔軟性を有する材料、例えば、プラスチックフィルム of の如きものであっても良い。そして基板は、2枚が対向して適当な間隔を隔て得るもので、透明性を有し、その2枚の間に挟持される

その懸濁又は分散液を基板の全面に押し広げる方法、又は②あらかじめスペーサーを基板上に均一に散布又は基板上にスペーサー用突起物を設けておく方法がある。あらかじめ散布しておく方法としては、例えば、スペーサーをフロン液等の低沸点溶媒に懸濁させ、その懸濁液を基板上に塗布した後、溶媒を乾燥させる方法があり、印刷等の方法で基板面にスペーサー用突起物を設ける方法も効果的である。

液晶材料は、単一の液晶性化合物であることを要しないのは勿論で、2種以上の液晶化合物や液晶化合物以外の物質も含んだ混合物であっても良く、通常この技術分野で液晶材料として認識されるものであれば良く、そのうちの正の誘電率異方性を有するものが好ましい。用いられる液晶としては、ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶が好ましい。

液晶材料としては、例えば、4-置換安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換フェニルエステル、

4-置換シクロヘキサカルボン酸4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサカルボニルオキシ)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換4'-置換ビフェニル、4-置換フェニル-4'-置換シクロヘキサ、4-置換4'-置換ターフェニル、4-置換ビフェニル4'-置換シクロヘキサ、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジンなどを挙げることができる。

液晶材料は、2枚の基板間で連続相を形成することを要する。液晶材料成分の比率が低いと連続相を形成しにくい。調光層成分に占める液晶材料の比率は、好ましくは60重量%以上であり、より一層好ましくは70~90重量%である(以下、%は重量%を意味する。)

重合性組成物としては、高分子形成性モノマー若しくはオリゴマーが挙げられ、硬化によって、

ル等のモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート; 酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル、アクリロニトリル、セチルビニルエーテル、リモネン、シクロヘキセン、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、2-、3-又は4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルメタクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物、ネオペンチルグリコール1モルに2モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオール又はトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート1モルとフェニ

液晶材料の連続相中に3次元ネットワークを形成するものであれば良い。

そのような高分子形成性モノマーとしては、例えば、スチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン; 置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、アルリル、メタリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル等のとき基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート; エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリトール

ルイソシアネート若しくは $n$ -ブチルイソシアネート1モルとの反応生成物、ジペンタエリスリートのポリ(メタ)アクリレート等を挙げることができるが、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス(アクリルオキシエチル)イソシアネレートが特に好ましい。

同様に、高分子形成性オリゴマーとしては、例えば、

(i) ビスフェノールA型エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸、更に場合によりヤシ油脂肪酸等の長鎖脂肪酸をエステル化させて得たエポキシ(メタ)アクリレートあるいはその長鎖脂肪酸変性物、水酸基を有するエポキシ(メタ)アクリレートに二塩基酸無水物、四塩基酸ジ無水物、無水トリメリット酸を付加して得たカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートの如きエポキシ(メ

タ) アクリレート及びその変性物。

(2) 英国特許第 1,147,732号明細書(特開昭 51-37193 号公報及び特開昭 51-138797号公報)に記載されているようなジイソシアナート化合物とポリオールとを予め反応させて得られる末端イソシアナート化合物に更にβ-ヒドロキシアルキルアクリレート及び/又はメタクリレートとを反応せしめることによって得られる分子内に2個以上のアクリロイロキシ基及び/又はメタクリロイロキシ基をもった付加重合性化合物。

(3) 特公昭 47-3262 号公報に記載されているような無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、あるいは無水ヘット酸のような二塩基酸無水物とグリシジルアクリレート及び/又はグリシジルメタクリレートとを開環重合して得られるアクリロイロキシ基及び/又はメタクリロイロキシ基を多数ペンダントにもった直線状ポリエステル化合物。

(4) 特公昭 47-23661 号公報に記載されてい

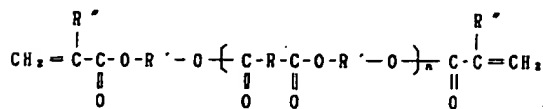
るような隣接炭素原子に少くとも3個のエステル化可能なヒドロキシ基を有する多価アルコールと、アクリル酸及び/又はメタクリル酸と、ジカルボン酸およびその無水物からなる群から選択されたジカルボン酸類との共エステル化によって製造された重合可能なエステル類。

(5) 英国特許第 628,150号明細書、米国特許第 3,020,255 号明細書および月刊誌「マクロモレキュールズ」第4巻、第5号、第630~632頁(1971年)に記載されているときメラミンまたはベンゾグアナミンにホルムアルデヒド、メチルアルコールおよびβ-ヒドロキシアルキルアクリレート(またはメタクリレート)等を反応せしめて得られるポリアクリル(またはポリメタクリル)変性トリアジン系樹脂。

(6) 米国特許第 3,377,406号明細書に記載されているようなポリヒドロキシ化合物のグリシジリエーテル化物にアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂。

(7) 米国特許第 3,455,801号明細書及び米国特

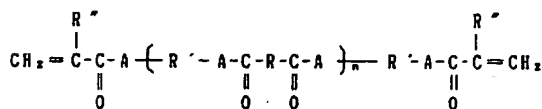
許第 3,455,802号明細書に記載されている一般式



(ここにおいてRは炭素原子数2~10個の2価の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基を示し、R'は炭素原子数2~10個の2価の飽和脂肪族炭化水素基を示し、R''は水素原子又はメチル基を示し、nは1~14の整数である。)

で示される両末端にアクリロイロキシ基又はメタクリロイロキシ基を有するポリエステル化合物。

(8) 米国特許第 3,483,104号明細書及び米国特許第 3,470,079号明細書に記載されている一般式

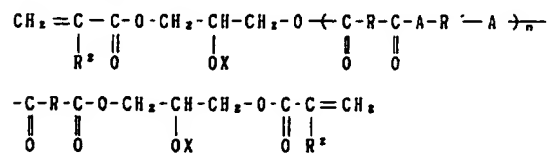


(ここにおいてAは-O-又は-NH-を示し、1分子中で少なくとも2個は-NH-であるものとし、

Rは二価の飽和脂肪族または不飽和脂肪族炭化水素基を示し、R'は二価の飽和又は不飽和の脂肪族あるいは環状炭化水素を示し、R''は水素原子又はアルキル基を示し、nは1~14の整数であるものとする。)

で示されるジアクリル変性(またはジメタクリル変性)ポリアミド化合物。

(9) 特公昭 48-37246 号明細書に記載されている一般式

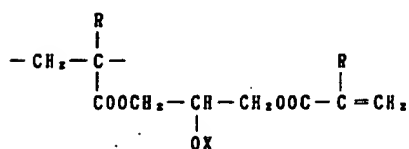


(ここにおいてXは水素原子又はアシル基を示し、Rは二価の飽和又は不飽和の脂肪族あるいは環状炭化水素基を示し、R'は二価の脂肪族炭化水素基を示し、R''は水素原子又はアルキル基を示すものとし、Aは-O-又は-NH-を示し、1分子中で少なくとも2個は-NH-であるものとし、nは1~14の整数である。)

で示されるジアクリル変性（またはジメタクリル変性）ポリアミド化合物。

00 米国特許第 3,485,732号明細書に記載されているような飽和又は不飽和の二塩基酸又はその無水物、あるいは必要に応じてそれらとジオールとを反応させて得られる両末端にカルボキシル基を有する化合物に更にグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートを反応せしめることにより得られるジアクリル変性（又はジメタクリル変性）ポリエステル化合物。

00 特公昭 48-12075 号明細書に記載されているとき分子中に一般式、



（ここにおいて X はアシル基又はウレタン基を示し、R は、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 又は CN であるものとする。）

社製「カヤキュア EPA」）との混合物、イソプロピルチオキサントン（ワードブレクソソツプ社製「カンタキュア-ITX」）と p-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの混合物等が挙げられるが、液状である 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンが液晶材料、高分子形成性モノマー若しくはオリゴマーとの相溶性の面で特に好ましい。

調光層構成材料に、任意成分として、連鎖移動剤、光増感剤、染料、架橋剤等を、前記モノマー、オリゴマー等の種類や、所望の液晶デバイスの性能に合わせて適宜併用することができる。

特に連鎖移動剤の併用は、モノマー又はオリゴマーの種類によっては極めて効果的で、樹脂の架橋度が高くなり過ぎるのを防止し、それによって、液晶材料が電界に応じて応答し易くされ、低電圧駆動性が発揮される。連鎖移動剤の好例は、ブタンジオールジチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（β-チオプロピオネート）、トリエチレングリコールジメルカプトタン等々であ

で示されるくり返し単位を有する側鎖に不飽和酸エステル結合を有する（メタ）アクリル共重合体に基づく化合物。

等を挙げることができるが、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレートが特に好ましい。

重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1173」）、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・ガイギー社製「イルガキュア184」）、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1116」）、ベンジルジメチルケタール（チバ・ガイギー社製「イルガキュア651」）、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパノン-1（チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」）、2,4-ジエチルチオキサントン（日本化薬社製「カヤキュア DETX」）と p-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬

る。連鎖移動剤の添加量は、使用するモノマー又はオリゴマーの種類によっても異なるが、あまりに少ないと効果が薄く、多過ぎるとデバイスの不透明度が低下して表示のコントラストが悪くなる傾向にあるので好ましくない。その有効量は、モノマー又はオリゴマーに対して 0.05～30 重量%と考えられるが、0.1～20 重量%が好適である。

重合性組成物を重合硬化させる方法は通常知られているエネルギー照射による硬化方法であればよく、例えば熱重合、放射線重合、電子線重合等があげられるが、紫外線照射による重合硬化方法が好適である。

紫外線重合硬化方法において、①硬化温度を前記調光層構成材料の液晶相-等方性液体相の相転移温度より高温に設定し、②前記調光層構成材料の UV 吸収波長や重合性組成物に応じて、又、基板間隔の厚みにより、重合性に差が生じない程度の強さの紫外線を基板面の両側より照射することにより、基板間に介在し液晶材料の連続相中に生

成する透明性重合体の3次元ネットワークの網目の大きさを均一化及び大きさのコントロールをし、もって明瞭なしきい値電圧と急峻性をもった液晶表示素子即ち、時分割駆動表示できる液晶デバイスを製造することが出来る。

即ち、透明性重合体の3次元ネットワークの網目の均一化は重合組成物の重合が調光層中で均一な速度で進行することによって可能となる。

片側だけの照射の場合は、エネルギー供給面ではエネルギーが強く重合速度が速いが、エネルギー供給面と反対側ではエネルギーが小さく重合速度が遅くなる。

この点より両面よりエネルギーを同時供給出来れば基板間の厚み方向における重合速度が均一化出来、その為、固体物質の網目の均一化がはかることが出来る。その結果として駆動電圧が低く急峻性の優れた、コントラストの高い液晶デバイス即ち時分割駆動特性の優れた液晶デバイスを製造することが出来る。

紫外線照射の場合の紫外線強度は、片面側各々

で $2\text{ mW}/\text{cm}^2$  ( $365\text{ nm}$ における強度、以下同様)以上であればよく好ましくは $15\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であればよい。

又照射量は $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上で好ましくは $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であればよい。

(作用)

本発明の液晶デバイスの製造方法によれば2枚の基板間に介在する調光層構成材料中の重合性組成物を基板面の両面より重合エネルギーを同時に供給することにより重合硬化させる為、従来の片側照射による方法の場合よりも、均一な3次元網目状の透明性重合体を得ることが出来、その結果として、急峻性、駆動電圧、コントラストにおいて優れた液晶デバイスを提供出来る。又、基板間厚み方向での均一性を高めるために基板間隔の厚みが従来より厚い場合においても高性能な液晶デバイスを提供出来る。

(実施例)

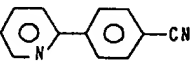
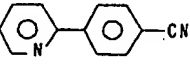
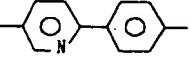
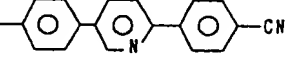
以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。しかし本発明はこれらの実施例

に限定されるものではない。

#### 実施例1

#### 液晶組成物(A)

#### 組 成

$\text{C}_6\text{H}_5$ - 	25%
$\text{C}_6\text{H}_7$ - 	30%
$\text{C}_6\text{H}_{11}$ - 	30%
$\text{C}_6\text{H}_{11}$ - 	15%

転 移 温 度       $68.5^\circ\text{C}$  (N-I)

$<-25^\circ\text{C}$  (C-N)

屈 折 率       $n_o = 1.787$

$n_e = 1.533$

$\Delta n = 0.254$

しきい値電圧       $1.15\text{ V}$   
( $V_{th}$ )

20℃の粘度       $59\text{ c.p.}$

誘電率異方性       $\Delta\epsilon = 26.9$

液晶材料として前述の組成物(A) 80重量%、重合性オリゴマーとしてカプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート(日本化薬社製カラヤッドHX-620) 19.6重量%、重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.4重量%の混合溶液よりなる調光層構成材料をあらかじめ $11\mu\text{m}$ のガラスファイバー製スペーサーが塗布された $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ のITOガラス基板間にはさみ込み、基板全体を $40^\circ\text{C}$ で等方性液体状態に保ち、基板の両側よりそれぞれ $18\text{ mW}/\text{cm}^2$  ( $365\text{ nm}$ を中心として強度)の強度の紫外線を10秒間同時に照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

得られた液晶デバイスは、明瞭なしきい値電圧を有し、

$T_0$  : 電圧無印加時の液晶デバイスの光透過率 (%)

$T_{100}$  : 印加電圧の増大に伴って光透過率が変化しなくなった時の光透過率 (%)

$V_{10}$  :  $T_0 = 0$ 、 $T_{100} = 100$ とするときの  $T = 10$  のときの印加電圧

$V_{90}$  : 同上、 $T = 90$  のときの印加電圧

急峻性 :  $\delta = V_{90} - V_{10}$

とすると、 $V_{10} = 7.5 V_{rms}$ 、 $V_{90} = 14.7 V_{rms}$ 、 $T_0 = 3.6\%$ 、 $T_{100} = 86.0\%$ 、 $\delta = 7.2 V_{rms}$ で、印加電圧30Vで1/3 バイアス法、1/2 デューティでパルス巾を10 msecで駆動したところコントラストは1:21であった。

#### 比較例

実施例1と同じく行い、強度36 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を基板の一方の側より照射した。

得られた液晶デバイスは、

$V_{10} = 8.3 V_{rms}$ 、 $V_{90} = 21.6 V_{rms}$ 、 $T_0 = 3.4\%$ 、 $T_{100} = 86.9\%$ 、 $\delta = 13.3 V_{rms}$ で印加電圧30Vで1/3 バイアス法、1/2 デュー

ティでパルス巾10 msecで駆動したところ、コントラストは1:15であった。

#### 実施例2

15 μmのスペーサーを用い、基板間隔を15.5 μmとした以外は、実施例1と同じく行った。

得られた液晶デバイスは

$V_{10} = 12.0 V_{rms}$ 、 $V_{90} = 24.4 V_{rms}$ 、 $T_0 = 2.3\%$ 、 $T_{100} = 84.5\%$ 、 $\delta = 12.4 V_{rms}$ で印加電圧30Vで1/3 バイアス法、1/2 デューティでパルス巾10 msecで駆動したところ、コントラストは1:22であった。

#### 比較例2

強度36 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を基板の片側から照射した以外は、実施例2と同じく行った。

得られた液晶デバイスは、

$V_{10} = 10.5 V_{rms}$ 、 $V_{90} = 30.5 V_{rms}$ 、 $T_0 = 2.4\%$ 、 $T_{100} = 80.5\%$ 、 $\delta = 20.0 V_{rms}$ で印加電圧30Vで1/3 バイアス法、1/2 デューティでパルス巾10 msecで駆動したところ、コントラストは1:14であった。

#### (発明の効果)

本発明の液晶デバイスの製造方法によれば、従来と比べ駆動電圧が低く、透明-白濁不透明のコントラストが高く、明確なしきい値を有し1/3 デューティの時分割駆動が可能な液晶デバイスを提供できる。

従って、採光調節、視界調節の他に文字や図形の大型表示板、サイン、インフォメーション等に用いる液晶デバイスの製造を極めて容易にするものである。

代理人 弁理士 高橋 勝利